

T-504
CN-0A

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.

G02B 5/30

[12] 发明专利申请公开说明书

C08J 5/18 C08L 69/00

//C08L101: 00 69: 00

[21] 申请号 01801769.X

[43] 公开日 2002 年 12 月 4 日

[11] 公开号 CN 1383495A

[22] 申请日 2001.4.24 [21] 申请号 01801769.X

[30] 优先权

[32] 2000.4.24 [33] JP [31] 122489/00

[86] 国际申请 PCT/JP01/03503 2001.4.24

[87] 国际公布 WO01/81959 日 2001.11.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.22

[71] 申请人 帝人株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 内山昭彦 辻仓正一 串田尚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 郭广迅

权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图 0 页

[54] 发明名称 相位差薄膜的制造方法

[57] 摘要

制造相位差薄膜的方法,该方法包括以调整的混合比将相互相容的至少两种聚合物(A)和(B)混合,并使得到的混合物成型为薄膜。聚合物(A)和(B)是共聚物,其包含两种共同的重复单元,在共聚单体单元比例上相互不同。通过本方法,可容易地以工业规模制造出具有所需波长色散性的相位差薄膜。相位差波长色散性可得到高度控制。因此,该相位差薄膜具有高质量。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

BEST AVAILABLE COPY

1. 一种制备相位差薄膜的方法，该方法包括混合相互相容的且满足下述条件 (1) 和 (2) 的聚合物 A 和 B，并使所得混合物成型为薄膜的步骤，其中调节混合比例以使薄膜具有所希望的相位差波长色散

5 特性：

(1) 聚合物 A 是包含重复单元 a 和 b 的共聚物，和

(2) 聚合物 B 是包含所述重复单元 a 和 b 的共聚物，并且其与聚合物 A 的共聚合组成不同。

2. 权利要求 1 的制造相位差薄膜的方法，其中在聚合物 A 和聚合物 B 分别单独形成相位差薄膜时，聚合物 A 的 $R(450)/R(550)$ 与聚合物 B 的 $R(450)/R(550)$ 的差异为 0.1 或以上

[其中 $R(450)$ 和 $R(550)$ 是各自在测定光波长 450 nm 和 550 nm 测定的相位差薄膜的薄膜面内的相位差，和 $R(450)/R(550)$ 为它们的比率]。

3. 权利要求 1 的制造相位差薄膜的方法，其中在聚合物 A 单独形成相位差薄膜时，满足下式 (1)

$$R(450)/R(550) < 1 \quad (1)$$

[其中， $R(450)$ 和 $R(550)$ 的定义与上述相同]。

4. 权利要求 3 的制造相位差薄膜的方法，其中在聚合物 B 单独形成相位差薄膜时，满足下式 (2)

$$R(450)/R(550) \geq 1 \quad (2)$$

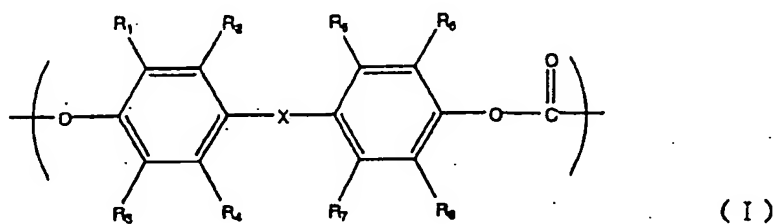
[其中， $R(450)$ 和 $R(550)$ 的定义与上述相同]。

5. 权利要求 1 的制造相位差薄膜的方法，其中重复单元 a 包含具有苧环的双酚组分。

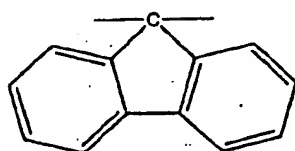
6. 权利要求 1 的制造相位差薄膜的方法，其中聚合物 A 和聚合物 B 是芳族聚酯聚合物。

7. 权利要求 6 的制造相位差薄膜的方法，其中芳族聚酯聚合物是聚碳酸酯。

8. 权利要求 7 的制造相位差薄膜的方法，其中聚合物 A 和聚合物 B 是聚碳酸酯共聚物，其中由下式 (I) 所示的重复单元 a 占 5~95 摩尔%：



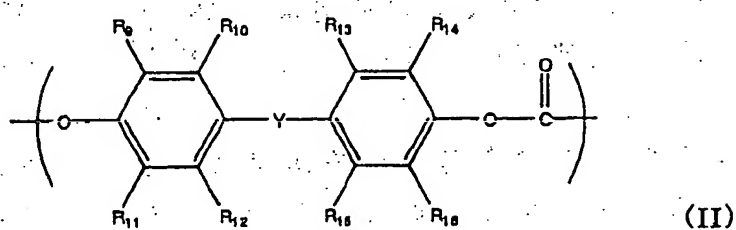
[其中, R_1-R_8 各自独立地是至少一种选自氢原子、卤原子和具有 1-6 个碳原子的烷基的基团; 和 X 由下式表示;]



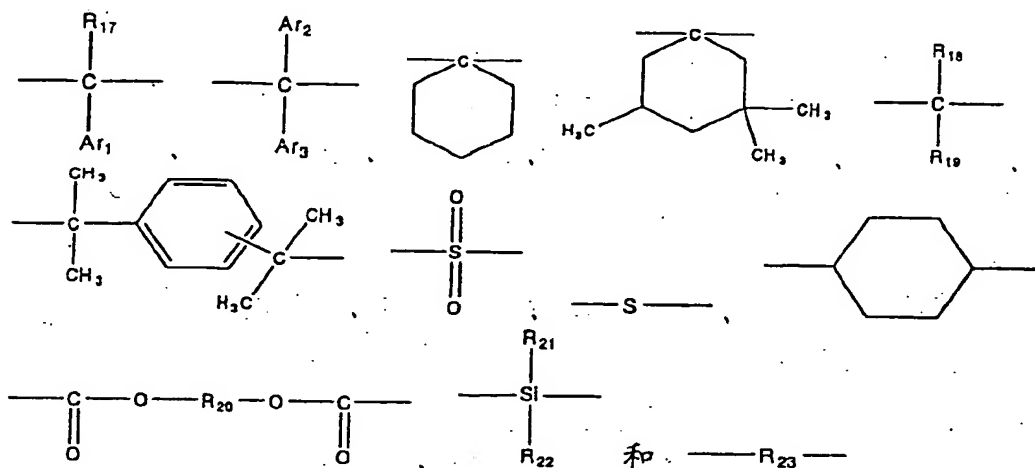
5

和

由下式 (II) 所示的重复单元 b 占总量的 95~5 摩尔%:



[其中, R_9-R_{16} 各自独立地是至少一种选自氢原子、卤原子和具有 1-22 个碳原子的烷基的基团, 和 Y 是至少一种选自下式的基团;



- [其中, $R_{17} \sim R_{19}$ 、 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是至少一种选自氢原子、卤原子和具有 1~22 个碳原子的烃基的基团; R_{20} 和 R_{23} 各自独立地是至少一种选自碳原子数为 1~20 的烃基的基团; 和在上述式 (II) 中, $Ar_1 \sim Ar_3$ 各自独立地是碳原子数为 6~10 的芳基基团]]。

9. 权利要求 1 的制造相位差薄膜的方法, 其中当聚合物 A 和 B 分别单独形成相位差薄膜时, 聚合物 A 和 B 两者的光学各向异性均为正或均为负。

10. 权利要求 1 的制造相位差薄膜的方法, 其中聚合物 A 和 B 的混合比确定为使重复单元 a 的比率为 50~99 摩尔%, 基于混合物中所含重复单元 a 和 b 的总量。

11. 权利要求 1 的制造相位差薄膜的方法, 其包括在有机溶剂中溶解聚合物 A 和 B 和制备溶液组合物的步骤, 将该溶液组合物流延于载体上的步骤, 以及干燥含有有机溶剂的流延的溶液组合物的步骤。

12. 制造相位差薄膜的方法, 其包括混合相互相容的且满足以下条件 (1)~(4) 的聚合物 A 和 B 的步骤, 以及将所得混合物形成薄膜的步骤, 其中调节混合比以使薄膜具有所希望的相位差波长色散特性:

- (1) 聚合物 A 是包含重复单元 a 和 b 的聚碳酸酯共聚物,
- (2) 聚合物 B 是包含所述重复单元 a 和 b 的聚碳酸酯, 并且与聚合物 A 在共聚组成上不同,
- (3) 在聚合物 A 和 B 各自分别独立地成形相位差薄膜时, 聚合物

A 与聚合物 B 的 $R(450)/R(550)$ 之差为 0.1 或以上,

[其中, $R(450)$ 和 $R(550)$ 是各自在测定波长 450 nm、550 nm 测定的相位差薄膜的薄膜面内的相位差], 和

(4) 聚合物 A 和 B 的混合比确定为使重复单元 a 的比率为 50~99 摩尔%, 基于混合物中所含重复单元 a 和 b 的总量。

13. 制造相位差薄膜的方法, 其包括混合两种相互相容的且满足以下条件 (1) ~ (4) 的聚合物 A 和 B 的步骤, 和将所得混合物形成薄膜的步骤, 其中调节混合比以使薄膜具有所希望的相位差波长色散特性:

10 (1) 聚合物 A 是包含重复单元 a 和 b 的聚碳酸酯共聚物,

(2) 聚合物 B 是包含所述重复单元 a 和 b 的聚碳酸酯共聚物, 并且与聚合物 A 在共聚组成上不同,

(3) 重复单元 a 包含具有苧环的双酚组分, 和

15 (4) 聚合物 A 和 B 的混合比确定为使重复单元 a 的比率为 50~99 摩尔%, 基于混合物中所含重复单元 a 和 b 的总量。

14. 相位差薄膜, 其包含通过混合相互相容的且满足以下条件 (1) 和 (2) 的聚合物 A 和 B 制备的组合物:

(1) 聚合物 A 是包含重复单元 a 和 b 的共聚物, 和

20 (2) 聚合物 B 是包含所述重复单元 a 和 b 的共聚物, 并且与聚合物 A 在共聚组成上不同。

15. 权利要求 14 的相位差薄膜, 其中聚合物 A 和 B 是芳族聚酯聚合物。

25 16. 权利要求 14 的相位差薄膜, 其中聚合物 A 和 B 的混合比确定为使重复单元 a 的比率为 50~99 摩尔%, 基于混合物中所含重复单元 a 和 b 的总量。

17. 权利要求 14 的相位差薄膜, 其中相位差薄膜满足下式 (1):

$$R(450)/R(550) < 1 \quad (1)$$

[其中, $R(450)$ 和 $R(550)$ 的定义与上述相同]。

相位差薄膜的制造方法

技术领域

- 5 本发明涉及制造相位差薄膜的方法，更具体地涉及具有良好产率的制造相位差薄膜的方法，其中相位差具有所需波长色散特性（波长相依性）。所述相位差薄膜适合应用于，例如，光学装置如液晶显示装置、用于记录装置的光拾波器或光记录媒体、发光装置、光运算装置、光通信装置或触板。

10

背景技术

- 通常，相位差薄膜应用于液晶显示装置等的显示装置，其具有颜色补偿、视角放大、防止反射等功能。通常采用由双酚 A 缩聚制备的聚碳酸酯、聚醚砜、聚砜、聚乙烯醇或降冰片烯树脂等热塑性聚合物作为相位差薄膜的材料。

15

通常，相位差薄膜应用于例如超扭转向列（STN）型液晶显示装置，用于颜色补偿或放大视角。对于相位差薄膜的制造方法，下述是已知的借助混合两种聚合物的制备方法。

- JP-A 4-194902（1992）（以下，JP-A 指日本未审专利出版）描述了通过混合具有正双折射性的聚合物和具有负双折射性的聚合物来制造相位差薄膜的方法。具体而言，对相位差薄膜进行了相应描述，这些薄膜各具有小的视角相依性，其是通过混合聚（2,6-二甲基-1,4-氧化亚苯基）与聚苯乙烯或通过混合聚氯乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯而形成的薄膜予以单轴拉伸制造的。

20

- 日本专利出版 2780190 描述了一种相位差薄膜，其是通过将至少两种聚合物的混合物薄膜或共聚物薄膜予以单轴拉伸来制造的，其中公开了混合光弹性常数正和负不同的聚合物的方法。其中特别描述了以 1:2.6 的比率混合聚苯乙烯和聚丙烯。

25

- JP-A 6-174922（1994）描述了由一种组合物制备的相位差薄膜，该组合物是通过混合光弹性常数满足特定关系的两种聚碳酸酯树脂而制备的。具体而言，描述了双酚 A 型聚碳酸酯与一种制备自下述原料的聚碳

30

酸酯树脂的混合, 所述原料主要包含双酚 A 中心碳的两个甲基被苯基取代的双酚 A 衍生物, 并含有少量的双酚 A。

在反射型液晶显示装置中, 尤其是仅使用一片起偏振片的反射型液晶显示装置时, 会有这样的情形, 即通过对装置进行光学设计以便使相位差薄膜与起偏振片结合, 进而使其具有产生圆偏振光的功能。

在这种液晶显示装置中, 为使该显示装置整体的光学特性最优化, 通常进行相位差薄膜的光学设计。然而, 光学特性之一的相位差的波长色散特性大致由构成相位差薄膜的材料决定。此外, 可以实用的材料是有限的。通常, 由于聚合物相互间相容性较差, 因此在聚合物共混时会导致相分离。若以光学方式观察所得的混合物, 则雾度较高, 因此该混合物不适用于相位差薄膜。如前述的 JP-A 4-194902 (1992) 中所述, 相互相容的聚合物的组合是非常少的。

因此, 在目前状况下, 由于实际可用的聚合物材料种类有限, 使相位差薄膜的相位差波长色散与液晶单元的相位差波长色散相匹配的光学设计是困难的。另外, 还存在这样的问题, 即在提供具有诸多液晶显示装置制造商所要求的相位差波长色散特性的各种相位差薄膜时, 相位差薄膜的制造商必须考虑将大量的材料进行成膜。另外, 不同种类聚合物在上述相容聚合物的组合中, 在种类上是有限的, 另外在热耐久性或生产率方面也存在问题的。

JP-A 6-230368 (1994) 描述了在特定的可见光波长下双折射率为零的相位差薄膜, 其中所述的相位差薄膜是通过层合相位差波长相依性不同的或在某一方向上光弹性常数正和负不同的两种相位差薄膜的方法制备的, 或通过拉伸多种聚合物的共混物或共聚物的方法制备的。

然而, 关于拉伸多种聚合物的共混物或共聚物的方法, 具体地可采用何种聚合物或共聚物则根本没有描述。

下述层合两种薄膜的技术是已知的制造具有控制的相位差波长色散的相位差薄膜的方法。

JP-A 5-27119 (1993) 描述了通过层合具有特定的相位差的两种双折射性薄膜来制造相位差薄膜的方法。

日本专利出版 2609139 描述了通过以特定的角度层合相位差波长相依性不同的两种或多种特定双折射性薄膜来制造相位差薄膜的方法。

在这些情形中, 因为使用多种相位差薄膜, 因此需要进行层合多种

相位差薄膜或调整层合角度的步骤，因此在生产率上存在问题。因为相位差薄膜的整体厚度增大，导致透光率降低的问题，而且当相位差薄膜组装在显示装置中时使显示装置变厚或变黑。

本发明的主要目的是提供能容易地和高水平地控制相位差波长色散特性的相位差薄膜的制造方法。

本发明的另一个目的是提供能快速响应客户对各种波长色散特性的要求的相位差薄膜的制造方法。

本发明的再一个目的是提供能容易地和以好的生产率制备由同种聚合物形成的一种相位差薄膜的方法。

10

发明概述

本发明人为解决上述问题，将重点置于混合两种聚合物的方法上，探寻可容易地且在良好的控制下制造相位差具有所希望的波长色散特性的相位差薄膜的方法。尤其对相位差薄膜用的聚合物材料予以精心研究。本发明人认为，考虑到相位差薄膜所要求的高透明性或高光学均质性等光学特性、机械特性、可加工性及成膜性等超高水平的要求时，所用的聚合物间的相容性是非常重要的。结果，发明人发现了可有效率地制造上述目的的相位差薄膜的方法，即通过将具有相同重复单元的、共聚组成不同的至少两种共聚物混合，同时控制其混合比率。因而完成了本发明。

20

即，本发明是制备相位差薄膜的方法，该方法包括混合相互相容的且满足下述(1)和(2)条件的聚合物A和B，并使所得混合物成膜的步骤，其中调节混合比例以使薄膜具有所希望的相位差波长色散特性：

(1) 聚合物A是包含重复单元a和b的共聚物，和

(2) 聚合物B是包含重复单元a和b的共聚物，并且其与聚合物A的差别在于共聚合组成不同。

25

发明详述

在本发明中，混合可相互相容的至少两种聚合物A和B。该聚合物A和B是具有至少两种共同重复单元的共聚物，其中由聚合物A所形成的相位差薄膜和由聚合物B所形成的相位差薄膜，两者的相位差波长色散特性并非完全相同。在本发明中，混合特性不同的两种聚合物以控

30

制所得混合物的特性。换言之，将单独形成相位差薄膜时的相位差波长色散并非完全相同的、相互相容的两种以上聚合物进行混合。在实施例中已经详细说明，例如聚合物 A 和 B 的光学各向异性均为正，且前者的 $R(450)/R(550)$ 为 1.06，后者的 $R(450)/R(550)$ 为 0.25 的两种聚碳酸酯共聚物，通过调整聚合物 A 和 B 的比率，根据其比率，在相位差波长色散为 0.25~1.06 内，可得具有任意的相位差波长色散的相位差薄膜。

在制造相位差薄膜的方法上，这种方法并不为人所知，为得到具有目标相位差波长色散的相位差薄膜的情形时，如前所述，不得不采用这样一种生产率差的方法，其中使用很多种具有不同相位差波长色散的聚合物材料。然而，根据本发明，例如仅使用两种聚合物，通过控制聚合物的混合量，可以得到具有任意相位差波长色散的相位差薄膜。虽然上述具体实例是混合两种聚合物的例子，也可以采用两种以上聚合物。

因为相位差薄膜必须是透明的，混合的聚合物 A 和 B 可以相互相容（有相容性）是重要的。在此相容性是指由所得混合物形成的相位差薄膜的雾度值为 2% 或以下。优选雾度值为 1% 或以下，更优选为 0.5% 或以下。

相位差薄膜的相差（相位差）是光透过厚度为 d 的相位差薄膜时，基于在该薄膜的取向方向上和与该方向成垂直的方向上光的进行速度的之差（折射率）的相位之差，并以取向方向和与该方向垂直的方向的折射率之差 Δn 与薄膜厚度 d 的积 $\Delta n \cdot d$ 表示。取向方向将在后面描述。

若相位差薄膜相同时，相位差（ $\Delta n \cdot d$ ）与双折射率 Δn 成比例，故相位差的波长色散（波长相依性）可以双折射率 Δn 的波长色散（波长相依性）表示。

在本发明中，在相位差薄膜面内的取向方向的折射率大于与该取向方向垂直的方向的折射率的情形下，将光学各向异性定义为正；小于时则将光学各向异性定义为负。相位差薄膜的取向方向是由拉伸未拉伸的薄膜决定的。当形成该薄膜的聚合物的玻璃转变温度为 T_g 时，如果在 T_g 的附近（在 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 至 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 的范围内）的温度条件进行单轴拉伸时，取向方向即为该拉伸方向。

此外在本发明中，相位差是指相位差的绝对值。当光学各向异性为负时，相位差为负。在本发明中，除非特别限定，忽略正号和负号。

判断光学各向异性的正或负的波长为 550nm。

根据本发明，通过控制至少两种聚合物 A 和 B 的混合量，并且可容易地控制薄膜的相位差波长色散，可以提供具有所希望的相位差波长色散特性的相位差薄膜。

- 5 聚合物 A 和 B 光学各向异性可以不同（即，正和负的组合），和可以相同，即两者可以同时为正、或两者可以同时为负。

在本发明中，“聚合物为正或负”或“聚合物的相位差波长色散”的表达为缩略表达，实际上各自与“包含聚合物的相位差薄膜的光学各向异性为正或负”或“包含聚合物的相位差薄膜的相位差波长色散”意义相同。

- 10 在各自单独地形成相位差薄膜时，聚合物 A 和 B 两者优选是光学各向异性均为正或均为负，即由聚合物 A 所形成的相位差薄膜的光学各向异性优选为正，由聚合物 B 所形成的相位差薄膜的光学各向异性优选为正，或由聚合物 A 所形成的相位差薄膜的光学各向异性优选为负，由聚合物 B 所形成的相位差薄膜的光学各向异性优选为负。在聚合物 A 的情况下，光学各向异性通过利用溶液铸模法制备的聚合物 A 的未拉伸薄膜，接着在 Tg 的附近（Tg -5℃至 Tg + 20℃的范围内）的温度条件下将得到的未拉伸薄膜单轴拉伸 1.1~3 倍而得的相位差薄膜进行评价。

- 15 在本发明中，当聚合物 A 和 B 各自单独地形成相位差薄膜时，相位差的波长色散完全不同。亦即，以聚合物 A 单独形成的相位差薄膜（相位差薄膜 A）的相位差波长色散不同于以聚合物 B 单独形成的相位差薄膜（相位差薄膜 B）的相位差波长色散特性。优选地相位差薄膜 A 和相位差薄膜 B 的任何之一具有满足下式（1）的相位差波长色散特性：

$$R(450)/R(550) < 1 \quad (1)$$

- 25 其中 R(450) 及 R(550) 是在测定光波长 450 nm 和 550 nm 分别测定的在相位差薄膜的薄膜面内的相位差。

通过采用具有此特性的聚合物，可容易地在较广泛范围内控制相位差波长色散。聚合物 A 和 B 各自独立地形成相位差薄膜的条件，与评价前述光学各向异性的情形相同。

- 30 此外，由聚合物 A 单独形成的相位差薄膜满足上式（1），和聚合物 B 单独形成的相位差薄膜满足下式（2），这样的聚合物 A 和 B 为优选的。

$$R(450)/R(550) \geq 1 \quad (2)$$

相位差的波长色散，具体而言在 $R(450)/R(550)$ 低于 1 至 1 或以上的值的范围内，通过采用具有上述特性的聚合物 A 和 B，仅适当改变聚合物 A 和 B 的混合比率便可容易地制得。

- 5 以聚合物 A 单独形成的相位差薄膜的相位差波长色散与以聚合物 B 单独形成的相位差薄膜的相位差波长色散的差异程度优选为：聚合物 A 的 $R(450)/R(550)$ 比率与聚合物 B 的 $R(450)/R(550)$ 比率差异为 0.1 或以上。

- 尤其当聚合物 A 和 B 的光学各向异性相同时，聚合物 A 的 $R(450)/R(550)$ 的比率和聚合物 B 的比率的差异优选为 0.15 或以上，更优选为 0.2 或以上。因为此差异愈大，则可控制相位差薄膜的波长色散的范围愈大。但是，聚合物 A 和 B 的光学各向异性为正及负时，因符号不同，故该规则不适用。当光学各向异性为正及负时，即使并不能保证两者的相位差波长色散有较大的差异，通过调整两种聚合物的混合比可以制造
15 具有广泛范围的波长色散的相位差薄膜。

以下说明本发明所用的聚合物 A 和 B。

- 聚合物 A 和 B 是含有重复单元 a 和 b 的共聚物，条件是聚合物 A 和 B 的重复单元 a 和 b 的含量不同。亦即，聚合物 A 和 B 在共聚组成上是不同的。若聚合物 A 和 B 相容，则共聚组成没有特别限制。若聚合物
20 A 和 B 相容，则聚合物中的序列结构没有特别限制。聚合物 A 和 B 可为无规共聚物或为嵌段共聚物。另外聚合物 A 和 B 的至少任何之一可以具有重复单元 a 和 b 以外的共聚组分重复单元 c。

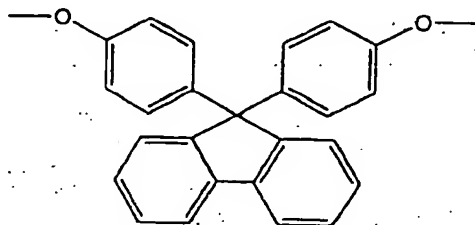
- 当采用聚合物 A 和 B 时，如果与聚合物 A 和 B 相容时，亦可使用一种或多种第三聚合物。此时，从相位差薄膜的成形性的角度讲，第三
25 聚合物优选为热塑性聚合物。

- 当聚合物是相互相容的并满足上述条件时，对于本发明所用的具体聚合物则没有特别限制。但是，聚合物优选具有优越的耐热性和好的光学性能，具有成膜性能，并可利用熔融挤出法或溶液铸模法制膜。热塑性聚合物的例子包括芳香族聚酯聚合物、聚烯烃、聚醚、聚砜、聚醚砜。
30 其中芳香族聚酯聚合物如聚丙烯酸酯、聚酯或聚碳酸酯具有好的耐热性、成膜性和光学特性。其中因聚碳酸酯在透明性、耐热性、成膜性和生产率方面是较优越的，故其是最优选的。

在同类热塑性聚合物之中，聚合物 A 和 B 的组合是优选的，因为具有特别优越的相容性。

作为本发明的聚合物 A 和 B，包含具有茚骨架的结构（例如含有基于总量的 1~99 摩尔 %）的共聚物具有耐热性、成膜性和低光弹性常数，并且对用作相位差薄膜是平衡良好的。因此聚合物 A 和 B 的重复单元 a 和 b 的至少之一优选地包含具有茚骨架的结构。更优选重复单元 a 和 b 的至少之一为衍生自具有茚环的双酚的组分。极其有利的是，从相容性角度而言，重复单元 a 和 b 均更优选为这类组分。

具有茚环的双酚组分由下式表示：



10

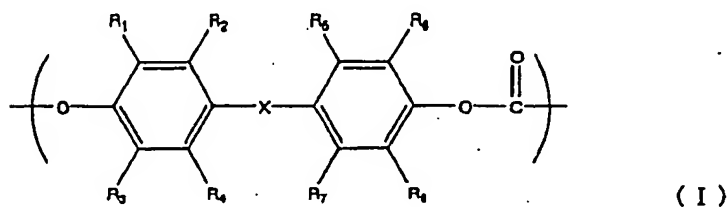
其中，在上式苯环中的氢原子可以被例如烷基或芳基的碳原子数为 1~6 的烃基、或卤原子取代。

如前述，若聚合物 A 和 B 是相容的，聚合物 A 和 B 中的重复单元 a 和 b 的比率没有特别限制。相位差薄膜的特性如光学特性，主要通过包含于聚合物 A 和 B 的混合物中的重复单元 a 和 b 的结构和含量决定。因此，两种聚合物 A 和 B 各自的重复单元 a 和 b 的比率以及聚合物 A 和 B 的混合量可以适当确定，以制备具有所希望特性的相位差薄膜。聚合物 A 中的重复单元 a 和 b 的比率可分别决定，例如重复单元 a 优选为 1~99 摩尔 %，更优选为 10~90 摩尔 %，特别优选为 50~90 摩尔 %，重复单元 b 优选为 99~1 摩尔 % 的范围，更优选为 90~10 摩尔 %，特别优选为 90~50 摩尔 %。

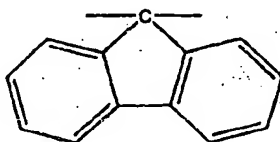
如果具体例举一例子，在后述的实施例中提及的是：分别采用各自具有茚环的 30 摩尔 % 双酚单体 [A] 和 70 摩尔 % 双酚单体 [B] 的聚碳酸酯共聚物 X，和采用 70 摩尔 % 双酚单体 [A] 和 30 摩尔 % 双酚单体 [B] 的经同样共聚合的聚碳酸酯共聚物 Y。共聚物 X 和 Y 可以在任何混合比率下均为相容的。因此仅任意地改变共聚物 X 和 Y 的混合比可制

作出具有各种相位差波长色散的相位差薄膜。

优选用作聚合物 A 和 B 的聚碳酸酯共聚物的具体例子包括其中重复单元由下式 (I) 表示的聚碳酸酯共聚物：

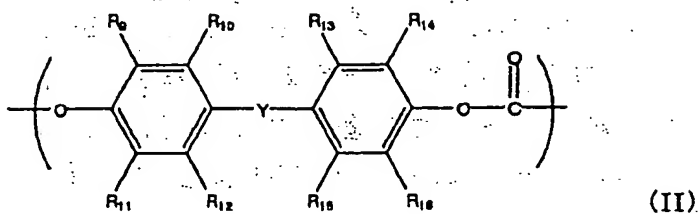


- 5 其中, $R_1 \sim R_8$ 是各自独立地选自氢原子、卤原子和碳原子数为 1~6 的烃基的至少一种基团, 和 X 由下式表示;



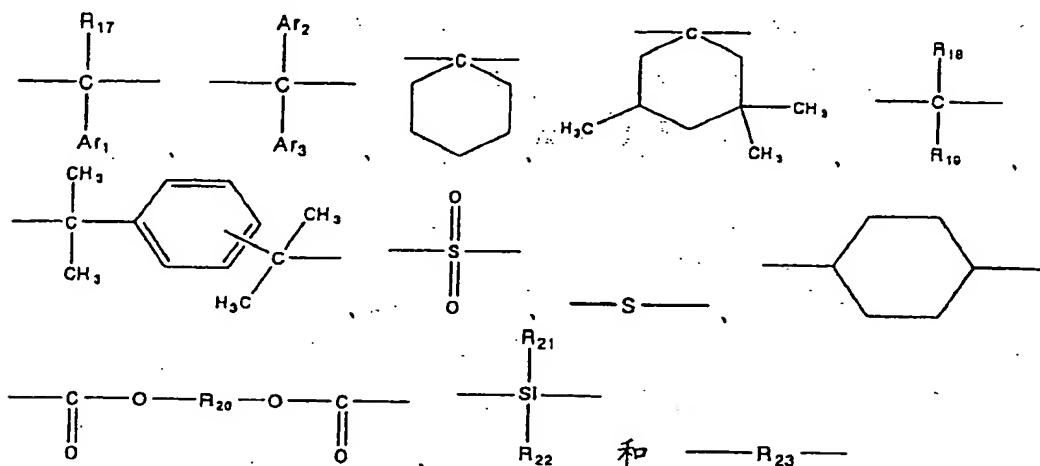
占 5~95 摩尔%, 和

- 10 由下式 (II) 表示的重复单元:



其中, $R_9 \sim R_{16}$ 是各自独立地选自氢原子、卤原子及碳原子数为 1~22 的烃基的至少一种基团, 和 Y 为选自下式基团中的至少一种基团;

15



其中，Y 中的 $R_{17} \sim R_{19}$ 、 R_{21} 和 R_{22} 是各自独立地选自氢原子、卤原子及碳原子数为 1~22 的烃基的至少一种基团， R_{20} 和 R_{23} 是各自独立地选自碳原子数为 1~20 的烃基的至少一种基团，和 $Ar_1 \sim Ar_3$ 是各自独立地选自碳原子数为 6~10 的芳香基的至少一种基团，占总体的 95~5 摩尔 %。

在上式 (I) 中, $R_1 \sim R_8$ 是各自独立地选自氢原子、卤原子和碳原子数为 1~6 的烃基的基团。碳原子数为 1~6 的烃基的例子包括: 甲基、乙基、异丙基、环己基等的烷基和苯基等的芳基。其中, 氢原子和甲基是优选的。

在上式 (II) 中, $R_9 \sim R_{16}$ 是由各自独立地选自氢原子、卤原子和碳原子数为 1~22 的烃基的至少一种基团。碳原子数为 1~22 的烃基的例子包括: 碳原子数为 1~9 的烷基如甲基、乙基、异丙基或环己基, 和芳基如苯基、联苯基或三联苯基。其中优选氢原子和甲基。

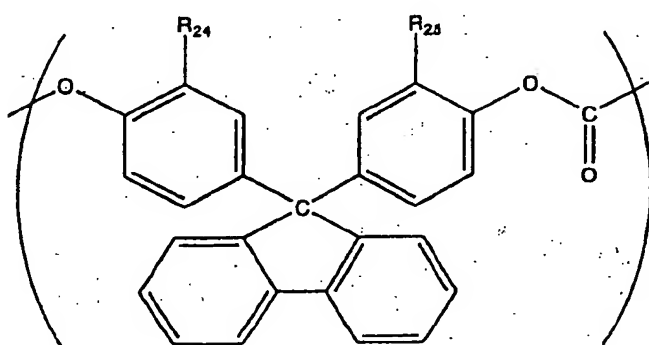
15 在上式 (II) 的 Y 中, $R_{17} \sim R_{19}$ 、 R_{21} 和 R_{22} 是由各自独立地选自氢原子、卤原子和碳原子数为 1~22 的烃基的至少一种基团。烃基的例子包括与上述相同者。 R_{20} 和 R_{23} 是各自独立地选自碳原子数为 1~20 的烃基的至少一种基团并且该烃基包括与上述相同者。 $Ar_1 \sim Ar_3$ 各自独立地是碳原子数为 6~10 的芳基基团, 如苯基或萘基基团。

20 包含具有上述茆结构的聚碳酸酯共聚物的相位差薄膜中, 根据茆组分的组成比, 存在相位差波长色散特性为 $R(450)/R(550) < 1$ 和 $R(450)/R(550) \geq 1$ 的相位差薄膜。通过混合适量的具有不同相位差波长色散

的两种共聚物，可以以简单方法提供在广泛范围具有各种相位差波长色散的相位差薄膜。

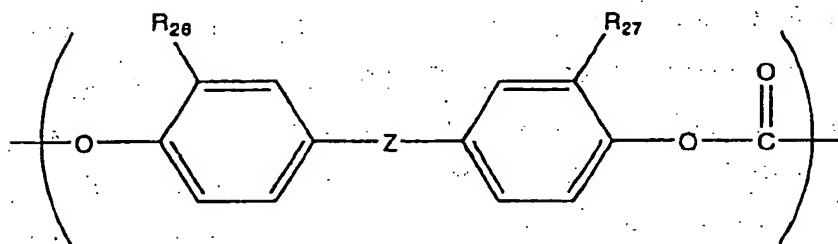
聚碳酸酯共聚物中芳组分的共聚组成（摩尔比）和聚合物 A 和 B 的混合物中重复单元 a 和 b 可以例如通过核磁共振（NMR）装置进行测定。

- 5 对于上述聚碳酸酯，就耐热性、透明性等而言，式（III）表示的重复单元基于总量占 10~90 摩尔%和式（IV）表示的重复单元基于总量占 90~10 摩尔%的聚碳酸酯共聚物是特别优选的。



(III)

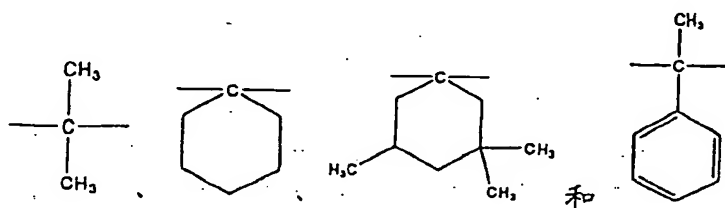
- 10 其中， R_{24} 和 R_{25} 是各自独立地选自氢原子和甲基的至少一种基团，



(IV)

其中， R_{26} 和 R_{27} 是各自独立地选自氢原子和甲基的至少一种基团，和 Z 是选自下式的基团；

15



对于上述聚碳酸酯共聚物的制造方法，优选使用采用二羟基化合物如双酚类和光气或碳酸酯形成化合物如碳酸二苯酯的缩合法、熔融缩合法等。

- 5 上述聚碳酸酯共聚物的特性粘度优选为 0.3~2.0 dl/g。当特性粘度低于 0.3 时，导致共聚物发脆且机械强度不能保持等问题。当特性粘度超过 2.0 时，则由于溶液粘度过高，导致在溶液浇铸制膜时，有发生模头线等问题，或在聚合结束时的精制变得困难等问题。

- 10 在本发明中，通过调整上述聚合物 A 和 B 的混合比，并通过将该混合物成形为薄膜，可提供相位差具有所希望的波长色散特性的相位差薄膜。

- 15 对于调整聚合物 A 和 B 的混合比并混合聚合物 A 和 B 的方法而言，可以使用熔融混合，或其中聚合物 A 和 B 在溶解它们的溶剂中进行混合的溶液混合。然而，由于下述理由，优选溶液浇铸法。因此，优选在溶解聚合物 A 和 B 的溶剂中进行混合，并优选利用溶液浇铸法形成薄膜。

- 20 聚合物 A 和 B 的混合比并未特别限制，但是，如先前所述，聚合物 A 和 B 的混合物中所包含的重复单元 a 和 b 的结构和含量对相位差薄膜的光学特性有很大贡献。因此，聚合物 A 和 B 的混合量，可通过对构成聚合物 A 和 B 的重复单元 a 和 b 的比率予以适当决定。通常聚合物 A 的比率是 1~99 重量%，优选为 5~95 重量%，更优选为 10~90 重量%。
 25 聚合物 B 的比率是 99~1 重量%，优选为 95~5 重量%，更优选为 90~10 重量%。混合比率的确定应使得：基于聚合物 A 和 B 的混合物所含的重复单元 a 和 b 的总量，重复单元 a 的混合为 50~99 摩尔%，优选 50~95 摩尔%。当聚合物 A 和 B 的至少之一还含有其他的重复单元 c 时，则在确定混合比率时，重复单元 c 的量当然也需予以考虑。

然后将所得的混合物利用例如熔融挤出法或利用溶液浇铸法予以成形为薄膜。在溶液浇铸法中，将包含溶解于溶液中的混合物的溶液组合

物通过浇铸在不锈钢带或薄膜带上成型为薄膜，根据浇铸方法，对于从模头挤出溶液组合物，利用刮刀法或其他方法，并且如果需要，将薄膜拉伸以提供光学特性如所希望的相位差。由此得到相位差薄膜。因为膜厚度不均匀反映在相位差薄膜的相位差不均匀上，而且不容许杂质等的混入，故优选溶液浇铸法。

溶液浇铸法包含以下顺序的步骤：在有机溶剂中溶解聚合物 A 和 B 并生成溶液组合物的步骤（溶解步骤），将得到的溶液组合物流延到支持结构上的步骤（流延步骤），及使含有有机溶剂的流延的溶液组合物干燥的步骤（干燥步骤）。

10 通过例举采用聚碳酸酯作为聚合物 A 和 B 两者的优选实施例以详细说明本发明。

在溶解步骤中，通常采用溶剂溶解聚碳酸酯以制备溶液组合物。虽然对溶剂并未予以特别限定，其例子包括卤代烷类如二氯甲烷、氯仿或 1,2-二氯乙烷；环醚类如四氢呋喃、1,3-二氧戊环或 1,4-二氧杂环己烷；
15 酮类如甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮；和芳族烃类如氯苯。其中就溶解性及溶液组合物的稳定性方面而言优选二氯甲烷、二氧戊环。可以采用一种溶剂或可以采用两种或多种的混合溶剂。

溶液组合物中的聚合物浓度通常采用 1~50 重量%。当采用二氯甲烷时，聚合物浓度依所用聚合物的分子量（粘度）而定，其可为 5~40
20 重量%，优选 10~30 重量%。

在溶解步骤中，可在溶液组合物中添加各种紫外线吸收剂如苯基水杨酸、2-羟基二苯酮或磷酸三苯酯，为改变色调而采用的上蓝剂，抗氧化剂等。另外也可以加入增塑剂等添加剂，在这种情况下，其用量与聚合物固含量的比率为 10 重量%或以下，更优选为 3 重量%或以下。

25 在流延步骤中，作为代表性的实施例予以说明的优选制备方法是，其中未拉伸薄膜按照溶液浇铸法采用包含二氯甲烷为溶剂的溶液组合物的进行制备。

上述溶液组合物流延于支持结构如不锈钢带或薄膜带上。溶剂逐渐从带上的流延物中脱除，在该流延物中含有的溶剂量达到 15~20 重量%
30 时，从支持结构表面剥离该流延物。利用下述的干燥步骤连续地处理由该支持结构剥离的含有溶剂的薄膜。

干燥步骤例如可以下述的第一到第三步骤予以实施：

在第一步骤，使大气温度调节为 $15\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，在通常数分钟至约 1 小时内传送含有溶剂的上述薄膜，而进行干燥。由此可将薄膜中的残留溶剂浓度控制为 $10\sim 15$ 重量%。

然后在第二步骤中，将薄膜进料到针式拉幅机中，并将薄膜用针片 (pin sheet) 把持和固定两端，在加热薄膜的同时进行传送。此时，将加热温度及针式拉幅机轨道的缩小率设成指定值。在该第二步骤中，在通常数分钟至数十分钟内传送该薄膜且予以干燥，可将该薄膜中残存的溶剂浓度控制为 $3\sim 5$ 重量%。

最后，在第三步骤，使该薄膜通过辊筒悬垂型等的干燥机，施加希望的温度和拉力对其进行处理。当采用二氯甲烷作为溶剂时，干燥得到的薄膜中有少量二氯甲烷残存。此时的溶剂残存量，优选为 0.5 重量% 或以下，更优选 0.3 重量% 或以下，最优选 0.1 重量% 或以下。对该薄膜进一步拉伸时，虽然残留量因目标光学特性而异，但残留溶剂量优选为 $0.3\sim 2$ 重量%。

虽然所得的相位差薄膜是未拉伸薄膜，但如果必要，可以拉伸该薄膜使其具有希望的相位差。可根据相位差薄膜的用途选择相位差。薄膜的拉伸条件为：薄膜温度为 $T_g \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的范围内，通常予以拉伸 $1.05\sim 3$ 倍。

所得的相位差薄膜的膜厚，优选为 $5\ \mu\text{m}$ 至 $200\ \mu\text{m}$ ，更优选为 $10\sim 120\ \mu\text{m}$ 。

然而，对通常来自倾斜方向的入射光，与正面入射光相比较，具有光学各向异性的薄膜可得出不同的相位差值，这是众所周知。聚合物材料的三维折射率以 n_x 、 n_y 和 n_z 表示，各自的定义如下：

n_x ：在薄膜面内的主取向方向的折射率

n_y ：与在薄膜面内的主取向方向垂直方向的折射率

n_z ：薄膜表面法线方向的折射率。

其中主取向方向是指例如薄膜的流动方向，并指化学结构上聚合物主链取向的方向。如上述，在本发明中，当 $n_x > n_z$ 时，光学各向异性为正，当 $n_x < n_z$ 时，光学各向异性为负。三维折射率是通过椭圆偏光法予以测定的，该方法是对用偏振光入射薄膜而得到的射出光的偏光状态的解析技术。在本发明中，通过将薄膜的光学各向异性视作折射率椭圆体并由公知的折射率椭圆体的公式求取的方法，求取三维折射率。由于三

维折射率依赖于使用光源的波长相依性，因此三维折射率优选由使用光源波长予以定义。下式 (3) 是已知的采用三维折射率标记光学各向异性的方法。

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (3)$$

- 5 然而如果采用此式定义三维折射率，当 N_z 在 0.3~1.5 的范围时，相位差值的入射角相依性大大降低。特别是当 N_z 为 0.5 时，基本上可以忽略相位差值的入射角相依性，此时甚至无论光来自何角度，均得到相同的相位差值。

而且，根据上述定义，具有正光学各向异性的薄膜的迟相轴 (slow axis) 为 n_x ，进相轴 (fast axis) 为 n_y 。

因而，根据本发明，提供了相位差薄膜的制造方法，该方法包括调节相互相容的且满足下述 (1) ~ (4) 条件的两种聚合物 A 和 B 的混合比，并将该混合物成型为薄膜，从而使薄膜具有所希望的相位差波长色散特性：

- 15 (1) 聚合物 A 是包含重复单元 a 和 b 的聚碳酸酯共聚物，
(2) 聚合物 B 是包含重复单元 a 和 b 的聚碳酸酯共聚物，与聚合物 A 在共聚组成上不同，
(3) 重复单元 a 包含具有苧环的双酚组分，和
(4) 确定聚合物 A 和 B 的混合比，使基于混合物中所含重复单元
20 a 和 b 总量的重复单元 a 的比率为 50~99 摩尔 %。

例如，下述例子是本发明的一个优选实施方案。

- 聚合物 A 是聚碳酸酯共聚物，其包含作为重复单元 a 的上式 (III) 表示的重复单元 (前提是 R_{24} 和 R_{25} 为甲基) 和作为重复单元 b 的上式 (IV) 表示的重复单元 (前提是 Z 为异亚丙基)。上式 (III) 表示的重复单元
25 的量为 50~90 摩尔 %，上式 (IV) 表示的重复单元的量为 50~10 摩尔 %。聚合物 B 包含同聚合物 A 中相同的重复单元 a 和 b。由上式 (III) 表示的重复单元的量为 20~60 摩尔 %，由上式 (IV) 表示的重复单元的量为 80~40 摩尔 %。聚合物 A 和 B 的混合比，是聚合物 A 1~99 重量 % 和聚合物 B 99~1 重量 %，优选聚合物 A 20~97 重量 % 和聚合物 B 80~
30 3 重量 %，更优选聚合物 A 30~95 重量 % 和聚合物 B 70~5 重量 %。聚合物 A 在单独形成相位差薄膜时光学各向异性为正，和聚合物 B 在单独形成相位差薄膜时光学各向异性为正。聚合物 A 在单独形成相位差薄膜

时, $R(450)/R(550)$ 低于 1。另一方面, 聚合物 B 在单独形成相位差薄膜时, $R(450)/R(550)$ 为 1 或以上, 并且聚合物 A 和聚合物 B 的该比率之差为 0.2 或以上。由本发明的制造方法制造的相位差薄膜优选地具有满足上述式 (I) 的相位差波长色散性, 并且可取得各种相位差
5 波长色散性。因此, 该相位差薄膜适合用作例如液晶显示装置的颜色补偿薄膜或视角放大薄膜、反射型液晶显示装置的圆偏振光板用相位差薄膜或防反射膜, 用于光记录装置的光拾波用的相位差薄膜或光记录媒体用的保护膜。

因此, 按照本发明的制造方法, 由混合可相互相容的聚合物 A 和聚
10 合物 B 而制备的组合物可提供相位差波长色散可以高度控制的高光学品质的相位差薄膜, 其中聚合物 A 和 B 是满足下式 (1) 和 (2):

(1) 聚合物 A 是包含重复单元 a 和 b 的共聚物, 和

(2) 聚合物 B 是包含重复单元 a 和 b 的共聚物, 其与聚合物 A 在共聚组成上不同。

15 在上述相位差薄膜中, 聚合物 A 和 B 优选为芳香族聚酯聚合物。

在上述相位差薄膜中, 聚合物 A 和 B 的混合比, 基于组合物中所含重复单元 a 和 b 的总量, 优选为重复单元 a 的比率为 50~99 摩尔%。

在上述相位差薄膜中, 更优选聚合物 A 和 B 是包含重复单元 a 和 b 的聚碳酸酯共聚物, 其中重复单元 a 含有具有芴环的双酚 A 组分, 混合
20 物中所含的聚合物 A 和 B 的含量是聚合物 A 为 1~99 重量%、聚合物 B 为 99~1 重量%, 混合物中所含重复单元 a 的比率为 50~90 摩尔%、重复单元 b 的比率为 50~10 摩尔%。

更优选, 当聚合物 A 和 B 各自独立地成形相位差薄膜时, 聚合物 A 和 B 两者具有正的光学各向异性或负的光学各向异性。

25 当聚合物 A 和 B 各自独立地成形相位差薄膜时, 聚合物 A 的 $R(450)/R(550)$ 比率与聚合物 B 的比率之差更优选为 0.1 或以上[其中 $R(450)$ 和 $R(550)$ 是各自在测定波长为 450 nm 和 550 nm 时测定的相位差薄膜在薄膜面内的相位差]。

更优选的相位差薄膜具有低雾度值和优异的透明性。

30 更优选的相位差薄膜满足下式 (1):

$$R(450)/R(550) < 1 \quad (1)$$

[其中 $R(450)$ 和 $R(550)$ 的定义与上述相同]

实施例

同过举出实施例，更详细地说明本发明，但本发明并不受此限定。

(评估方法)

本说明书中记载的材料特性值等是依以下的评估方法而得的：

5 (1) 相位差值的测定 $[R = \Delta n \cdot d \text{ (nm)}]$

相位差 R 值，即相位差薄膜的双折射率 Δn 与膜厚 d 的乘积，和 K 值是利用 JASCO Corporation 制造的光谱偏振光椭圆度计“M150”测定的。 R 值是在入射光线与相位差薄膜的表面呈正交状态进行测定的。

(2) 总光线透过率及雾度值的测定

10 相位差薄膜的总光线透过率和雾度值，是根据日本工业标准 JISK 7150 “塑料光学特性试验方法”利用积分球式光线透过率测定装置进行测定的。评估装置采用 Nihon Denshoku K. K. 制造的色差/浊度测定仪“COH-300A”进行的。

(3) 厚度的测定

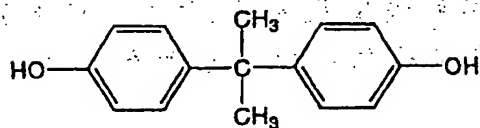
15 相位差薄膜的厚度是用 Anritsu 公司制造的电子测微器进行测定的。

(4) 聚合物共聚合比的测定

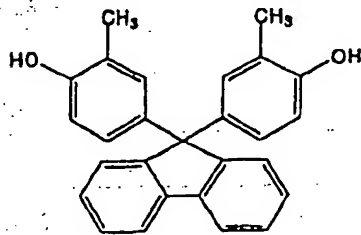
共聚合比利用 Nippon Denshi K. K. 制造的“JNM- α 600”的质子 NMR 进行测定的。在下述单体[A]和单体[B]的共聚物情况下，用重苯作为溶剂，并由各自甲基的质子强度比算出该比率。

20 在实施例和比较例中聚碳酸酯中单体的结构如下：

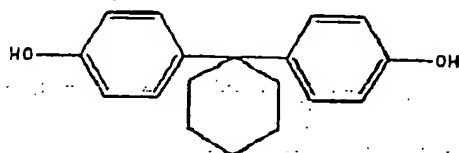
单体[A]



单体[B]



单体[C]



合成实施例 1 和 2 (聚碳酸酯共聚物的制备)

向带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应槽内，加入氢氧化钠水溶液和离子交换水。向该水溶液和离子交换水中溶入具有上述结构的单体 [A] 和 [B]，其指定的摩尔比如表 1 所示。在得到的溶液中加入少量的亚硫酸氢盐以得到反应液。然后向反应液中加入二氯甲烷。反应液的温度为 20℃。向反应溶液中吹入光气约 60 分钟。再向反应溶液中加入对叔丁基酚用于乳化。然后在得到的乳液中加入三乙胺，并在 30℃ 搅拌约 3 小时使反应完成。从得到的反应液体中分出有机相。从分出的液体中蒸发出二氯甲烷，由此得到聚碳酸酯共聚物。所得共聚物的组成比率与加入的单体量的比率大体相同。

将所得的两中共聚物 (共聚物 1 和 2) 分别溶解于二氯甲烷中，以制备固含量为 20 重量% 的溶液组合物。将得到的溶液组合物流延于不锈钢带上，并在由 15℃ 开始徐徐升温时进行加热，从该不锈钢带上剥离并进一步干燥，制成流延薄膜。如此得到的薄膜的 R 值为 10 nm 或以下，该薄膜含有 0.9 重量% 的二氯甲烷。

在共聚物的玻璃转变温度附近以 1.3 倍单轴拉伸此薄膜以得到相位差薄膜。将此相位差薄膜的特性汇总于表 1 中。

表 1

合成实施例	1	2
	共聚物 1	共聚物 2
单体[A]的加入量 (摩尔%)	30	70
单体[B]的加入量 (摩尔%)	70	30
R (450) (nm)	12.5	377.7
R (550) (nm)	50.1	356.3
R (650) (nm)	63.1	342.0

R (450) / R (550)	0.25	1.06
R (650) / R (550)	1.26	0.96
厚度 (μm)	70	70
总光线透过率 (%)	90	91
雾度值 (%)	0.2	0.1
光学各向异性	正	正

实施例 1~5 (相位差薄膜的制备)

将上述合成实施例制备的共聚物 1 和 2 以表 2 记载的指定混合率(重量份)溶解于二氯甲烷中, 制备固含量为 20 重量%的溶液组合物。将此溶液组合物流延于不锈钢带上, 由 15℃开始徐徐升温, 以进行加热, 从不锈钢带上剥离并进行进一步干燥, 以制备流延薄膜。如此得到的薄膜的 R 值为 10 nm 或以下, 含有 1 重量%的二氯甲烷。

接着, 通过在共聚物玻璃转变温度附近以 1.8 倍单轴拉伸此薄膜得到相位差薄膜 1~5。将得到的相位差薄膜的特性汇总于表 2。表 2 中的 B 含量, 是单体单元 B 占共聚物 1 和 2 的混合物整体的比率(摩尔%)。

表 2

实施例	1	2	3	4	5
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
共聚物 1 (重量份)	54.6	78.3	87.2	94.1	95.4
共聚物 2 (重量份)	45.4	21.7	12.8	5.9	4.6
B 含量 (摩尔%)	50.1	60.0	64.0	67.2	67.8
R(450)(nm)	517.2	308.6	247.7	120.1	103.3
R(550)(nm)	512.1	321.5	275.2	150.1	135.9
R(650)(nm)	507.0	324.7	283.5	160.6	149.5
R(450)/R(550)	1.01	0.96	0.90	0.80	0.76
R(650)/R(550)	0.99	1.01	1.03	1.07	1.10

薄膜厚度 (μm)	75	70	80	100	100
总光线透过率 (%)	91	90	90	90	90
雾度值 (%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
光学各向异性	正	正	正	正	正

注：(1) 是指“相位差薄膜 1”。

(2) 是指“相位差薄膜 2”。

(3) 是指“相位差薄膜 3”。

(4) 是指“相位差薄膜 4”。

5 (5) 是指“相位差薄膜 5”。

因此，以上述各种比率混合共聚物 1 和 2 所得的混合物，可以制备具有各种相位差波长色散特性的相位差薄膜。

合成实施例 3 和 4 (聚碳酸酯共聚物的制备)

在带有搅拌器、温度计及回流冷凝器的反应槽内，加入氢氧化钠水溶液及离子交换水。然后在该水溶液和离子交换水中溶解具有上述结构的单体 [C] 和 [B]，其指定的摩尔比如表 3 所示。向所得溶液中加入少量的亚硫酸氢盐，以提供反应溶液。然后向得到的反应溶液中加入二氯甲烷，反应液的温度为 20°C 。向反应溶液中吹入光气约 60 分钟，再加入对叔丁基酚使之乳化。然后加入三乙胺，并将得到的混合物在 30°C 搅拌约 3 小时使反应完成。从得到的反应液体分出有机相，从分出的液体中蒸发二氯甲烷，由此得到聚碳酸酯共聚物。所得共聚物的组成比率与加入的单体量的比率大体相同。

将所得的两种共聚物 (共聚物 3 和 4) 分别溶解于二氯甲烷中，以制备固含量为 20 重量% 的溶液组合物。将此溶液组合物流延于不锈钢带上，在由 15°C 开始徐徐升温中进行加热，从该不锈钢带上剥离并进一步干燥，以制备流延薄膜。如此得到的薄膜的 R 值为 10 nm 或以下，含有 1 重量% 的二氯甲烷。

接着，在共聚物玻璃转变温度附近以 1.2 倍单轴拉伸此薄膜，以制备相位差薄膜。将该相位差薄膜的特性汇总于表 3。

表 3

合成实施例	3	4
	共聚物 3	共聚物 4
单体[C]的加入量 (摩尔%)	45	25
单体[B]的加入量 (摩尔%)	55	75
R (450) (nm)	78.3	-79.9
R (550) (nm)	80.1	-59.6
R (650) (nm)	80.1	-51.9
R (450) / R (550)	0.98	1.34
R (650) / R (550)	1.00	0.87
厚度 (μm)	70	70
总光线透过率 (%)	90	91
雾度值 (%)	0.2	0.1
光学各向异性	正	负

实施例 6 和 7 (相位差薄膜的制备)

5 将上述合成实施例 3 和 4 制备的共聚物 3 和 4 以表 3 记载的指定混合比率 (重量份) 溶解于二氯甲烷中, 制备固含量为 20 重量%的溶液组合物。将此溶液组合物流延于不锈钢带上, 在由 15°C 开始徐徐升温时进行加热, 从不锈钢带上剥离并进一步干燥, 以制备流延薄膜。如此得到的薄膜的 R 值为 10 nm 或以下, 含有 1 重量%的二氯甲烷。

10 接着, 在共聚物玻璃转变温度附近以 1.8 倍单轴拉伸此薄膜, 得到相位差薄膜 6 和 7。将该相位差薄膜的特性汇总于表 4。在表 4 中 B 的含量是单体单元 B 占共聚物 3 和 4 的混合物整体的比率 (摩尔%)。

表 4

实施例	6	7
	(6)	(7)
共聚物 3 (重量份)	73.8	48.8
共聚物 4 (重量份)	26.2	51.2
B 的含量 (摩尔%)	60.0	65.0

R (450) (nm)	168.2	21.4
R (550) (nm)	191.1	52.3
R (650) (nm)	194.9	57.5
R (450) / R (550)	0.88	0.41
R (650) / R (550)	1.02	1.10
厚度 (μm)	75	70
总光线透过率 (%)	91	90
雾度值 (%)	0.2	0.2
光学各向异性	正	正

注：(6) 是指“相位差薄膜 6”。

(7) 是指“相位差薄膜 7”。

这样，以上述各种比率混合共聚物 3 和 4 所得到的混合物，可以制备具有各种相位差波长色散特性的相位差薄膜。

5 合成实施例 5、6 和 7 (聚碳酸酯共聚物的制备)

除采用表 5 所示的单体 [A] 和 [B] 的指定量外，其余按与上述合成实施例 1 相同的方法制备聚碳酸酯共聚物 5、6 和 7。所得共聚物 5、6 和 7 的组成比用前述的质子 NMR 法详细分析，发现单体 [B] 的重复单元分别在各共聚物中含有 70.4、31.7 和 66.9 摩尔 %。

表 5

合成实施例	5	6	7
	共聚物 5	共聚物 6	共聚物 7
单体[A]的加入量(摩尔 %)	30	68	33
单体[B]的加入量(摩尔 %)	70	32	67

参考例 1 (相位差薄膜的制备)

采用上述合成实施例 7 制备的共聚物 7，按照与上述实施例 1 相同的方法制备流延薄膜。如此得到的薄膜的 R 值在 10 nm 或以下，含有 1 重量 % 的二氯甲烷。

接着，在共聚物玻璃转变温度附近以 1.8 倍单轴拉伸此薄膜，得到相位差薄膜 8。将该相位差薄膜的特性汇总于表 6。在表 6 中 B 的含量

是单体单元 B 的比率 (摩尔%)。

表 6

参考例	1
	相位差薄膜 8
B 的含量 (摩尔%)	66.9
R (450) (nm)	110.1
R (550) (nm)	134.3
R (650) (nm)	142.4
R (450) / R (550)	0.82
R (650) / R (550)	1.06
厚度 (μm)	79
总光线透过率 (%)	91
雾度值 (%)	0.2
光学各向异性	正

5 实施例 8 (相位差薄膜的制备)

将上述合成实施例中制备的共聚物 5 和 6 以表 7 记载的指定混合比率 (重量分) 溶解于二氯甲烷中, 以提供与上述参考例 1 中相位差薄膜 8 相同的单体单元 [A] 和 [B] 的含量。然后按照与上述参考例 1 相同的方法制备流延薄膜。如此得到的薄膜的 R 值为 10 nm 或以下, 含有 10 重量% 的溶剂。

接着, 在共聚物玻璃转变温度附近以 1.8 倍单轴拉伸此薄膜, 得到相位差薄膜 9。将此相位差薄膜 9 的特性汇总于表 7。表 7 中 B 的含量是单体单元 B 占共聚物 5 和 6 的混合物整体的比率 (摩尔%)。

15 表 7

参考例	8
	相位差薄膜 9
共聚物 5 (重量份)	92.3
共聚物 6 (重量份)	7.7

B 的含量 (摩尔 %)	66.9
R (450) (nm)	108.0
R (550) (nm)	131.7
R (650) (nm)	139.6
R (450) / R (550)	0.82
R (650) / R (550)	1.06
薄膜厚度 (μm)	78
总光线透过率 (%)	91
雾度值 (%)	0.2
光学各向异性	正

由表 7 证明, 所得的相位差薄膜 9 的相位差波长色散特性, 与参考例所得的相位差薄膜 8 的相同。因此发现, 可以按照本发明的制备相位差薄膜的方法, 制备具有与由一种共聚物制备的相位差薄膜相同的特性的相位差薄膜。

另外, 参考例 1 的相位差薄膜 8 与相位差薄膜 9 当以质子 NMR 观察时, 单体 B 的含量是相同的。两者的区别在于, 构成相位差薄膜 8 的聚合物材料是一种共聚物, 而构成相位差薄膜 9 的聚合物材料则是两种共聚物相互混合而得的共混物。聚合物材料的结构是采用 ^{13}C -NMR 分析的。在评价方法中利用了单体 [A] 与 [A] 间、单体 [A] 与 [B] 间和单体 [B] 与 [B] 间的碳酸酯键的羰基碳的化学位移的区别。在表 8 中将此二元组结构描述为 [A] - [A]、[A] - [B] 和 [B] - [B]。由表 8 可知, 上述三种结构在聚合物材料中的丰度比率是不同的。

即, 相位差薄膜是由一种共聚物形成还是由共混两种共聚物形成, 可以通过上述评价进行区分, 其中所述两种共聚物含有的重复单元与所述共聚物的相同, 而含有的重复单元的相应比率不同。这种评价方法被认为即使在聚碳酸酯以外的聚合物的情况下, 亦可区别共混物和共聚物。

表 8

二元组结构	[A] - [A]	[A] - [B]	[B] - [B]
相位差薄膜 8 (共聚物)	0.098	0.465	0.437
相位差薄膜 9 (共混材料)	0.099	0.441	0.459

发明效果

按照本发明，通过采用混合至少两种相互相容的聚合物的简单方法，可以好的生产率提供具有各种相位差波长色散特性的相位差薄膜。

5 工业适用性

在本发明中，通过调整至少两种相互相容的聚合物 A 和 B 的混合比，并将得到的混合物成型为薄膜来制备相位差薄膜。聚合物 A 和 B 是共聚物，包含相应的两种共同的重复单元而共聚组成不同。按照本发明，在聚合物 A 形成的相位差薄膜的相位差波长色散性和聚合物 B 形成的相位差薄膜的相位差波长色散性之间的广泛范围内，可以工业规模和简单地生产具有希望的波长色散性的相位差薄膜。另外，按照本发明，可提供具有高度可控的相位差波长色散性的、高质量的相位差薄膜。作为提供可应用于采用液晶的显示装置或触板等显示输入装置的相位差薄膜的方法，本发明的方法是非常有价值的。

15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.